

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФИЛИПСБЕРГИТА

Исмагилова Р.М.¹, Золотарев А.А.(мл)¹, Житова Е.С.^{1,2}, Кривовичев С.В.^{1,3}

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург, rezeda_marsova@inbox.ru, aazolotarev@gmail.com

²Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, zhitova_es@mail.ru

³Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, г. Анапты, skrivovi@mail.ru

Авторами был изучен образец филипсбергита из месторождения «Голд Хилл» округ Туэле, штат Юта, США, который был отобран из коллекции Минералогического Музея им. Ферсмана, № 88338. Образец был изучен методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии.

Химическая формула исследуемого минерала была рассчитана по результатам сканирующей электронной микроскопии. Исследование показало равномерное распределение химических элементов с изоморфным замещением (попарно отрицательная корреляция) между Cu и Zn, и между As и P. Формульные коэффициенты рассчитывались по сумме катионов $Cu + Zn + As + P = 8$ [Ciesielczuk et al., 2016], содержание гидроксильных групп рассчитывалось по балансу зарядов, содержание воды согласно уточненной кристаллической структуре. Эмпирическая формула филипсбергита $(Cu_{4.69}Zn_{1.23})(As_{0.86}P_{0.18}O_{4.2})(OH)_{5.61} \cdot xH_2O$. Зональности не наблюдается, распределение химических элементов однородно. Содержание химических элементов, усредненное по 10-ти анализам, в виде весовых % соотношений оксидов показано в табл. 1.

Кристаллическая структура филипсбергита была уточнена авторами в пространственной группе $P2_1/c$, структурная модель кипушита [Piret et al., 1985] была использована в качестве начальной для уточнения кристаллической структуры филипсбергита. Ранее известная структурная модель кипушита была дополнена локализацией атомов водорода. Атомы водорода

Таблица 1. Химический состав филипсбергита (масс. %)

	Содержание	Стандарт пробы
CuO	48.91	Cu мет.
ZnO	13.18	Zn мет.
As ₂ O ₅	26.06	InAs
P ₂ O ₅	3.25	InP
H ₂ O*	8.97	
Всего	100.37	

Примечание: * – Рассчитано по результатам рентгеноструктурного анализа и балансу заряда.

были локализованы исходя из анализа распределения остаточной электронной плотности. Межатомные расстояния в О-Н – группах составляют 0.96 ± 0.03 Å, что совпадает со значениями, полученными методом нейтронной дифракции [Jeffrey, 1997]. Было определено, что длина связи As1-O (1.610 Å) короче, чем As2-O (1.694 Å), что послужило причиной проверки распределения атомов As и P по позициям As1 и As2. Было выявлено, что позиции As1 имеет смешанную заселенность: $As_{0.628(4)}P_{0.372(4)}$, а позиция As2 полностью заселена As. Полученная таким образом структурная формула минерала $Cu_5Zn(As_{0.63}P_{0.37}O_4)(AsO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ хорошо совпадает с химической формулой, рассчитанной по результатам электронного микроанализа. Кристаллическая структура филипсбергита была уточнена нами до фактора расхожимости $R_1 = 0.046$ на основе 2563 независимых рефлексов, удовлетворяющих условию $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Кристаллическая структура филипсбергита содержит шесть симметрично-независимых позиций металла. Позиции Cu1-Cu5 находятся в искаженной октаэдрической координации. Октаэдры образуют четыре относительно короткие (1.939-2.050 Å) экваториальные и две длинные (2.251-2.837 Å) апикальные связи <Cu-O>. Такое искажение октаэдров характерно для медно-кислородных соединений и вызвано эффектом Яна-Теллера [Jahn and Teller, 1937] и неоднократно подтверждено предыдущими исследованиями [Nathaway, 1987]. Позиция Zn располагается в тетраэдрической координации со средней длиной связи <Zn-O> равной 1.934 Å. Кроме того, в структуре филипсбергита имеются две неэквивалентные тетраэдрические позиции, занятые катионами As^{5+} и P^{5+} . Концентрирование P происходит в позиции As1, характеризующейся более короткой связью M-O ($M = As, P$).

Кристаллическую структуру филипсбергита (рис. 1) можно рассматривать как комплексную трехмерную кристаллическую решетку, состоящую из двух типов слоев, простирающихся перпендикулярно оси *a*. Слой А-типа образуют искаженные Cu_jO_4 октаэдры ($j = O^{2-}, (OH)^-, H_2O$), соединяясь друг с другом по ребрам. По строению слой А-типа напоминает соты с гексагональными незаполненными

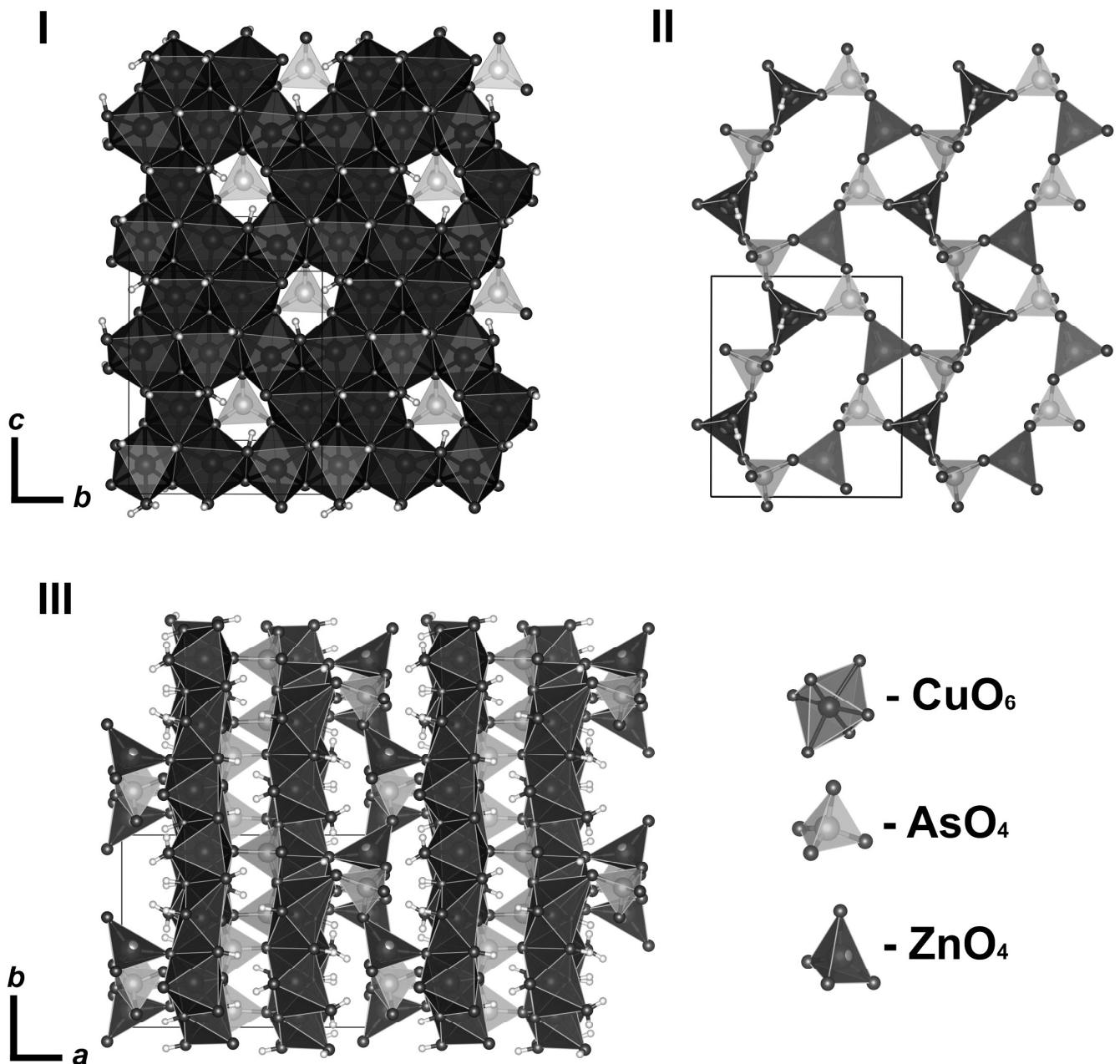


Рис. 1. Кристаллическая структура филипсбергита:
I) слой А-типа; II) слой В-типа; III) кристаллическая структура в проекции на плоскость ab

пустотами (рис. 1, I), которые координируют шесть атомов кислорода (по три снизу и сверху слоя). Три таких атома кислорода являются основанием тетраэдров As_2O_4 , три других протонированы. Тетраэдры As_2O_4 связывают два соседних октаэдрических слоя (А-типа) так, что основание тетраэдра принадлежит одному слою (каждый атом кислорода при этом связывается с двумя атомами меди), а вершина тетраэдра принадлежит соседнему слою (атом кислорода образует связи с тремя атомами меди). Таким образом, (As_2O_4) -тетраэдры прочно связаны между двумя слоями медноцентрированных октаэдров. Слой В-типа сложен из тетраэдров AsO_4 и ZnO_4 , связанных по вершинам и образующих 8- и 4-членные кольца

(Рис. 1, II). (As_2O_4) -тетраэдры являются менее прочно связанными по сравнению (As_2O_4) -тетраэдрами. Каждый атом О основания тетраэдров принадлежит одному атому AsI и одному атому Zn , в то время как атом кислорода, лежащий в вершинах тетраэдров связан с тремя атомами Cu соседнего слоя А-типа. Соотношение А:В слоев А и В равно 2:1 (Рис. 1, III).

Рамановский спектр, записанный с образца 88338 находится в хорошем совпадении со спектрами, полученными ранее Ю. Кизельчук с соавторами [Ciesielczuk et al., 2016]. Характерные для изоморфного ряда кипушит – филипсбергит полосы поглощения гидроксильных групп обнаружены в области 3552 и 3483 cm^{-1} . Наибольшую интенсивность проявля-

ют полосы симметричных колебаний группировок AsO_4 в области 865 см^{-1} , а также антисимметричные колебания AsO_4 в области $837, 805\text{ см}^{-1}$. Несколько полос средней интенсивности обнаружены в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$, что отвечает колебаниям AsO_4 , полосы слабой интенсивности в области $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$ вызваны колебаниями фосфатных групп. Полосы в области $300\text{--}90\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям решетки металл-кислород [Ciesielczuk et al., 2016].

По результатам данного исследования впервые была уточнена кристаллическая структура филипсбергита с локализацией атомов водорода. Уточнение структуры демонстрирует, что позиция As1 является предпочтительной для замещения As на P в филипсбергите из-за менее фиксированного расположения в структуре по сравнению с позицией As2. Если такая селективная замена сохраняется для всего ряда филипсбергит-кипушит, вполне возможно, что для промежуточных минералов с отношениями P:As, близкими к 1:1, существует полностью упорядоченный вид с фосфором, преобладающим в позиции As1, в то время как мышьяк предпочтительно занимает позицию As2. Таким образом, возможно наличие промежуточного члена состава $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{AsO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с упорядоченным распределением фосфатных и арсенат-ионов. Более детально исследование кристаллохимического распределения фосфатных и арсенатных ионов и гидроксильных групп в структуре филипсбергита описано в статье авторов [Krivovichev et al., 2018].

Авторы благодарны Минералогическому музею им. А.Е. Ферсмана, предоставившему образец для исследования. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».

ЛИТЕРАТУРА

1. Ciesielczuk J., Janeczek J., Dulski M., Krzykawski T. Pseudomalachite–cornwallite and kipushite–philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy // *European Journal of Mineralogy*. 2016. V28. P. 555–569.
2. Hathaway B.J. Copper // *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed. Wilkinson G.), Pergamon, Oxford. 1987. V5. P. 533–774.
3. Jahn H.A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy // *Proc R Soc*. 1937. A161. P. 220–235.
4. Jeffrey G.A. An introduction to hydrogen bonding. New York: Oxford University Press, 1997. 303 p.
5. Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M., Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite, $\text{Cu}_5\text{Zn}((\text{As,P})\text{O}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2018. V45. P. 917–923.
6. Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. Occurrence and crystal structure of kipushite, a new copper–zinc phosphate from Kipushi, Zaire // *Can Mineral*. 1985. V23. P. 35–42.